

Welcome back to espacenet. If some time has passed since your last access, you may experience reduced navigation until you repeat your query.


# AGENT FOR SOLIDIFYING EASILY OXIDIZABLE OILY SUBSTANCE

Publication number: JP6181725 (A)

Publication date: 1994-07-05

Cited documents:

Inventor(s): KUMABE KIYOSHI; YANAKA HIROYUKI; IKEDA KYOKO +

 JP1106817 (A)

Applicant(s): KITEH KK +

Classification:

- international: A23L1/00; A23L3/00; A23L3/3517; A23L3/3544; A23P1/08; A61K9/18; C11B5/00; (IPC1-7): A23L1/00; A23L3/00; A23L3/3517; A23L3/3544; A23P1/08; A61K9/18; C11B5/00

- European:

Application number: JP19920337059 19921217

Priority number(s): JP19920337059 19921217

## Abstract of JP 6181725 (A)

PURPOSE:To provide an easily handleable, powdery or granular solidifying agent used for preventing the oxidation of an easily oxidizable oily substance such as an unsaturated fatty acid and for masking its unpleasant smell and taste. CONSTITUTION:The objective agent is characterized by adding a stabilizing agent to an easily oxidizable oily substance, replacing air in a porous carrier with the oily substance under a reduced pressure, and subsequently covering the oily substance-adsorbed porous carrier with an amphiphatic substance.

.....  
Data supplied from the *espacenet* database --- Worldwide

特開平6-181725

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号   | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|--------|-----------|-----|--------|
| A 2 3 L                  | 3/00   | 1 0 2     |     |        |
|                          | 1/00   | D 8214-4B |     |        |
|                          | 3/3517 |           |     |        |
|                          | 3/3544 |           |     |        |
| A 2 3 P                  | 1/08   |           |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁) 最終頁に続く

|          |                  |         |   |
|----------|------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-337059      | (71)出願人 | 391004126<br>株式会社キティー<br>東京都江東区塩浜2丁目4番30号   |
| (22)出願日  | 平成4年(1992)12月17日 | (72)発明者 | 熊部 潔<br>千葉県船橋市三咲8丁目18-9                     |
|          |                  | (72)発明者 | 谷中 博之<br>東京都日野市程久保8丁目30番1号                  |
|          |                  | (72)発明者 | 池田 京子<br>東京都品川区旗の台8丁目8番7号旗の台<br>中央マンション103号 |
|          |                  | (74)代理人 | 弁理士 佐々木 功                                   |

(54)【発明の名称】 易酸化性油状物の固形化剤

(57)【要約】

【目的】 不飽和脂肪酸等の酸化され易い物質からなる油状物の酸化防止、不快な臭いや味のマスキングを図り、かつ取扱の容易な粉状または粒状の固形化剤を提供すること。

【構成】 酸化され易い油状物に安定剤を添加し、この油状物を減圧下において多孔質担体内に空気と置換して吸着せしめ、さらにこの油状物を吸着した多孔質担体を両親媒性物質で被覆することからなる易酸化性油状物の固形化剤である。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 安定剤を添加した酸化され易い油状物を、多孔質担体内に減圧下で空気と置換して吸着担持させ、該油状物を担持した多孔質担体を両親媒性物質で被覆した構造からなることを特徴とする易酸化性油状物の固形化剤。

【請求項2】 酸化され易い油状物が、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、ビタミンA、ビタミンEから選択される1種以上を含むものである請求項1に記載の易酸化性油状物の固形化剤。

【請求項3】 多孔質担体が、あられ、ポップコーン、穀類の発泡体、多孔質澱粉、デキストリン、糖、キチン、キトサン、二酸化珪素から選択される1種以上を用いるものである請求項1に記載の易酸化性油状物の固形化剤。

【請求項4】 安定剤としてカテキンとビタミンEからなる茶抽出物製剤を油状物に対して1～2%添加する請求項1に記載の易酸化性油状物の固形化剤。

【請求項5】 両親媒性物質が有機酸モノグリセライド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン縮合リノレイン酸エステル、ジグリセリンモノステアレート、結晶性油脂、水溶性セルロースエステル、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ゼインから選択された1種以上である請求項1に記載の易酸化性油状物の固形化剤。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化され易い油状物の固形化剤に関するものであり、詳しくは食品や医薬品等に供することができる油状の物質である不飽和脂肪酸やビタミン類の固形化剤に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】従来から、酸化され易い油状物である不飽和脂肪酸からなるドコサヘキサエン酸(以下DHAという)の安定化方法として、DHAを含む油状物100に対してカテキン含有茶抽出物製剤を0.2重量%程度とビタミンEを0.3重量%(これらの%表示は以下同様)程度添加混合して酸化防止を図る方法や、多孔質体内にDHA含有油を自然に浸透させる方法で油を吸着させる方法(特願昭62-264015号)がある。また魚油の好ましくない臭いや味をマスキングする方法として、デキストリンやサイクロデキストリンなどで包接する方法(特開昭59-41395号)や、卵白で埋設して噴霧乾燥する方法などが提案ないし実施されてきた。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のようなDHAに対してカテキン含有茶抽出物製剤を0.2%程度とビタミンEを0.3%程度添加する方法は、酸化防止が不十分であり、使用上満足できるまでに至っていなかった。

また、多孔質体内に自然に浸透させる方法は、油の吸着量が充分ではなく、多孔質体の孔に残存する空気中の酸素により不飽和脂肪酸が酸化され不安定要因となっていた。さらに、デキストリンなどで包接する方法は、水分があるとすぐ溶けるので口の中で魚油が露出して臭いや味が出てしまうし、卵白で処理する技術は経時的に戻り現象が起こり魚臭が強まるなどの欠点がある。

【0004】本発明は、上記の従来技術の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、不飽和脂肪酸等の酸化され易い物質からなる油状物の酸化防止、不快な臭いや味のマスキングを図り、かつ取扱の容易な粒状または粉状の固形化剤を提供することである。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記の課題の解決について鋭意検討したところ、酸化され易い油状物に安定剤を添加したものを、多孔質担体内に含まれる空気と置換して吸着担持させることに着目した。

【0006】本発明は上記の着想に基づくものであり、その要旨は、安定剤を添加した酸化され易い油状物を、多孔質担体内に空気と置換して吸着担持させ、該油状物を担持した多孔質担体を両親媒性物質で被覆した構造からなることを特徴とする易酸化性油状物の固形化剤である。

【0007】本発明に係る酸化され易い油状物としては、例えば魚油等に由来するものであり、不飽和結合を多く含むDHA、エイコサペンタエン酸(以下EPAという)、ビタミンA、ビタミンE等を含むものである。これらのものは不飽和脂肪酸を多く含み、酸化に対して極めて不安定な物質であるが、生体にとって重要な役割を担うものであり、食品や医薬品等に供することができる油状の物質である。特にDHAやEPAは魚油に由来するものであり、酸化によってその異臭発生の原因となるので、酸化防止による安定化が望まれる。そして本発明に用いる油状物は、窒素置換下に冷却して保存したもので、P.O.V(過酸化値)が5meq/kg以下の新鮮なものを供することが好ましい。

【0008】次に、本発明に用いる安定剤としては、本発明者らの研究によれば、最も不安定なDHA含有油に対しては、前記の従来技術におけるような、DHA含有油に対してカテキン含有茶抽出物製剤を0.2%程度とビタミンEを0.3%程度混合したものをを用いて酸化防止を図る方法は安定化が満足すべきものではないことが判った。それよりも、カテキンとビタミンEからなる茶抽出物製剤である下記のサンカトールN01を単独で1%以上の高濃度で添加することが一層DHA油の安定化に寄与することを見いだした。即ち、サンカトールN01を1%以上添加することによって、著しく安定性を増し、2%程度までの範囲で濃度に比例して安定性は向上するが、2～3%では安定性の増加がややぶるるので、

経済性や二次的な作用を考慮すると2%程度までの添加が好ましい。そして、本発明に係る易酸化性油状物の固形剤を食品や医薬品用製剤に供する場合は、お茶の葉より抽出したカテキン含有エキス（太陽化学(株)製サンカトール）を安定剤として用いることが好ましい。即ち、図1はDHAを25.6%含む油にサンカトールを0~2%の割合で混合した場合について、その過酸化価の経日変化を調べた結果を示したものである。図1から明かなように、サンカトールを2%添加すれば、過酸化価の経日変化が極めて少ないことが判る。

【0009】本発明に用いる多孔質担体としては、米を原料としたあられやポップコーン等の穀類発泡体、多孔質澱粉またはデキストリン、蛋白質発泡体である麹、キチンやキトサンの発泡体、二酸化珪素等が用いられる。そして穀類発泡体の代表例である米のあられは、米粒に澱粉粒子が緻密に固まっているものを発泡させたものであるから、微細な空隙が内部まで形成されたものとなる。そして、後述のように減圧下においては上記の油状物が深部まで入り、吸着量の著しく増大させることができる。

【0010】多孔質澱粉またはデキストリンは、従来から油脂吸着剤として市販されている（旭化成 QS1、ステレー社 マイクロポアパーツ）。これらは見かけ上吸着剤自重の2~8倍の油を吸着するが、粒子自体の空隙に吸着する量より油の周辺に吸着剤粒子が集合して二次粒子を作り、外見上は油が粉体化にしたようにみえるが、圧力を加えるとすぐ油が滲出し酸化され易いという欠点がある。次に蛋白質発泡体である麹は、空隙が大きくなるので減圧下での油の吸着量も多くなるが、吸着後の滲出が多くなる欠点がある。そしてキチンやキトサンは、発泡のさせ方によって空隙の大小を自在に調節できる利点がある。但し、生体内では消化されないもので、油の用途によっては使用することができない。

【0011】さらに二酸化珪素は、いくつかの分子が集合して球状のクラスターを形成している。球状クラスターの内部に親油性基が多く並んでいるので、油の吸着能は極めて高い。そして澱粉やデキストリンと異なって圧力を加えても内部の油は滲出しにくく、油の吸着剤の物性としては極めて好ましいが、無機物であるため食品には使用できない。以上のように、本発明に用いる多孔質担体としては各材質によって特性が異なるので、目的に応じて選択して使用する必要がある。

【0012】次に、油状物を減圧下において上記の多孔質担体内に空気と置換して吸着せしめる工程について説明する。上記の多孔質担体は、孔が小さく複雑な構造をもつので、毛細管現象のみを利用して油を吸着する方法では、粒子の中に油を完全に吸い込ませることは困難である。DHAのように極めて酸化され易い物質では、多孔質担体内にわずかに存在する空気中の酸素によっても酸化される可能性がある。本発明においては、まず前記

の油状物の中に多孔質担体を浸漬し、この全体を減圧下において多孔質担体内の空隙に存在する空気を排出する。そして空気の気泡の発生が止んだら徐々に減圧度を緩めると、油状物が多孔質担体の空隙中に侵入する。これにより、例えば多孔質担体として前記の米を原料としたあられを用いると、自然吸着法に比べて8倍もの油状物が吸着される。

【0013】上記のようにして、多孔質担体の空隙の内部に油状物を吸着することにより、油状物を空気と遮断して油の酸化を防止することができるが、さらに多孔質担体粒子の表面や空隙の浅い部分に存在する油の酸化を防止するために、該油状物を吸着した多孔質担体の表面を両親媒性物質で被覆することが好ましい。その両親媒性物質としては、吸着した油になじむ程度の親油性基をもち、かつ水またはエタノールに溶けること、そして乾燥後は固化する性質をもつことが必須の条件となる。その例としては、有機酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン縮合リノレン酸エステル、ジグリセリンモノステアレート等の固形または半固形の界面活性剤、結晶性油脂として大豆油、菜種油に充分水素添加を施した特殊硬化油（日本油脂(株)製TP-9）、さらに水溶性セルロースエーテル、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ゼインを使用することができる。そしてその使用方法としては、これらの両親媒性物質を1~10%濃度（エタノール100に対するw/v%以下同様）のエタノール溶液とし、この溶液の中に上記の油状物を吸着した多孔質担体を浸漬し、必要に応じてこれを減圧下においてさらに吸着を促進し、その後これを乾燥することで被覆工程が完了し、本発明に係る易酸化性油状物の固形剤を得ることができる。

【0014】本発明における主たる工程は以上の通りであるが、用途上の必要に応じて上記の易酸化性油状物の固形剤の表面に、通常使用されるセルロース系の腸溶化膜を施すことによって、例えばDHAを吸着した固形剤を服用した後にゲップの中に魚臭が出てくるのを防ぐこともできる。さらに服用し易くするために、表面をチョコレートや砂糖で被覆することも可能である。

#### 【0015】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

##### 実施例1

容器中にDHAを2.8%含む精製魚油1,000gを採り、この中に前記のカテキン含有茶抽出物製剤を2%の割合で予め加え、さらに米発泡体100gをその精製魚油中に完全に浸漬せしめて空気に触れないようにし、この容器を減圧下におくと、米発泡体中の空気は油中で気泡となって徐々に排出される。15分程減圧下におき、気泡の発生が止むのを確認して、徐々に減圧度を緩めると、

油が米発泡体の空隙中に侵入する。常圧に戻して5分後に、未吸着の油や米発泡体の表面に付着している油を除去する。つぎにこの油を吸着した米発泡体を、有機酸モノグリセリドサンソフト621B（太陽化学(株)製サンソフト621B）2.5%と水溶性セルロースエーテル（信越化学工業(株)製メトロース）2.5%を含有するエタノール溶液の中に数秒間浸漬した後、これを取り出して乾燥した。この実施例1で得られた油を吸着した米発泡体、つまり本発明に係る易酸化性油状物の固化剤の収量は、450gであった。そしてこの製品について、過酸化値の経日変化を調べた結果を、DHAを28%含む精製魚油で本発明による処理を施さないものと比較して図2に示す。図2から明かなように、本発明の製品は過酸化値の経日変化が殆どないことが判る。

#### 【0016】実施例2

容器の中にEPAを20%含む精製魚油300gを採り、この中に前記のカテキン含有茶抽出物製剤を2%の割合で予め加え、さらに蛋白質発泡体(麩)12.2gをその精製魚油中に完全に浸漬せしめて空気に触れないようにし、この容器を減圧下におくと、発泡体中の空気は油中で気泡となって徐々に排出される。これをしばらく減圧下におき、気泡の発生が止むのを確認して、徐々に減圧度を緩めると、油が発泡体の空隙中に侵入する。そしてこれを常圧に戻した後に、未吸着の油や発泡体の表面に付着している油を除去する。つぎにこの油を吸着した発泡体を、ゼイン5%を含有する水：エタノール

(1：9)溶液(%表示は水とエタノール100に対するw/v%)の中に数秒間浸漬した後、これを取り出して乾燥した。この実施例2で得られた油を吸着した蛋白質発泡体である麩、つまり本発明に係る易酸化性油状物の固化剤の収量は、117gであり、この中に含まれる油の量は89.6%であった。そしてこの製品について、過酸化値の経日変化を調べた結果を、EPAを20%含む精製魚油で本発明による処理を施さないものと比較して図3に示す。図3から明かなように、本発明の製品は過酸化値の経日増加が僅かであることが判る。

#### 【0017】実施例3

容器の中にビタミンEの中でも最も酸化され易い $\alpha$ -トコフェロール60%以上を含む精製油1kgを採り、この中に前記のカテキン含有茶抽出物製剤を2%の割合で予

め加え、さらに二酸化珪素200gをその精製油中に完全に浸漬せしめて空気に触れないようにし、この容器を減圧下におくと、二酸化珪素中に含まれた空気は油中で気泡となって徐々に排出される。これをしばらく減圧下におき、気泡の発生が止むのを確認して、徐々に減圧度を緩め、油を二酸化珪素に吸着せしめた。そして常圧に戻した後に、全体を50℃に加温して攪拌しながら、別途90℃に加熱した前記の菜種油特殊硬化油100gを噴霧し、冷却して1,270gの安定化粉末を得た。この実施例3で得られた油を吸着した安定化粉末について、過酸化値の経日変化を調べた結果を、本発明による処理を施さないものと比較して図4に示す。図4から明かなように、本発明の製品は過酸化値の経日増加が僅かであることが判る。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明は、酸化され易い油状物に安定剤を添加し、この油状物を減圧下において多孔質担体内に空気と置換して吸着せしめ、さらにこの油状物を吸着した多孔質担体を両親媒性物質で被覆することからなる易酸化性油状物の固化剤であり、不飽和脂肪酸等の酸化され易い物質からなる油状物の酸化防止に極めて効果的であり、魚油等に由来する不快な臭いや味の隠蔽を図ることができる。そして、油状の物質として存在する不飽和脂肪酸やビタミン類を、食品や医薬品等に供する際に取扱の容易な粒状または粉状の固化剤とすることができるので、実用上便利である。さらに、減圧下においては上記の油状物が多孔質担体の深部まで入り、吸着量を著しく増大させることができ、本発明の製品は過酸化値の経日変化が殆どないきわめて優れた用剤となる。

#### 【図面の簡単な説明】

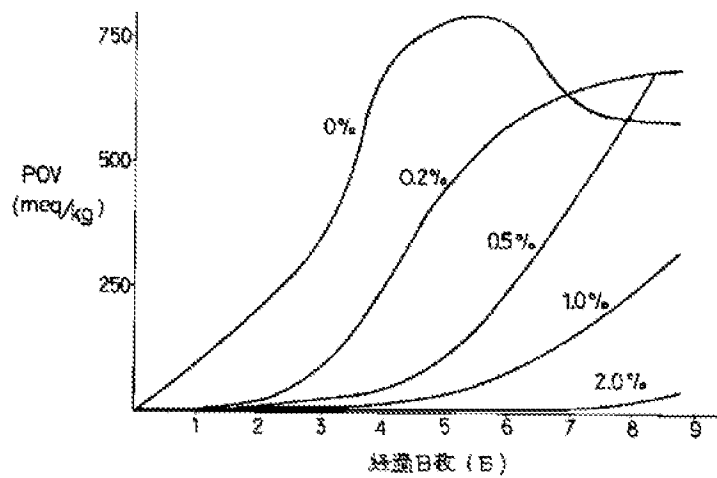
【図1】図1はDHAを25.6%含む油に安定剤(サンカトール)を0~2%の割合で混合した場合について、その過酸化値の経日変化を調べた結果を示すグラフである。

【図2】図2は、実施例1による製品の過酸化値の経日変化を調べた結果を示すグラフである。

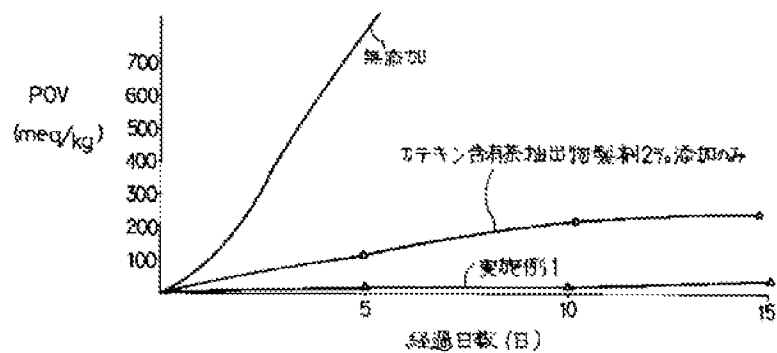
【図3】図3は、実施例2による製品の過酸化値の経日変化を調べた結果を示すグラフである。

【図4】図4は、実施例3による製品の過酸化値の経日変化を調べた結果を示すグラフである。

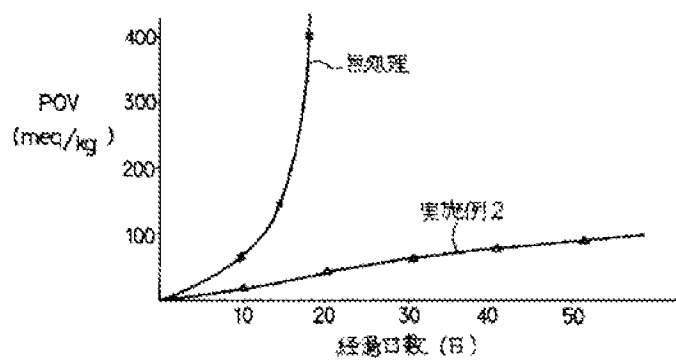
【図1】



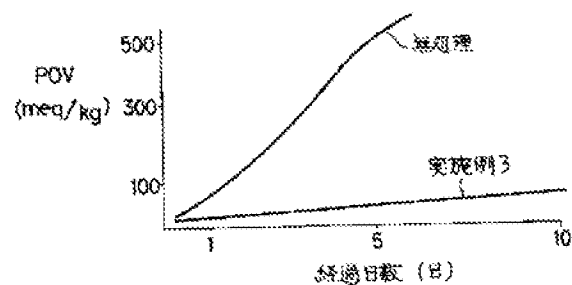
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

A 6 I K 9/18

C 1 I B 5/00

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

7329-4C

2115-4H